

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

WPI Acc No: 88-023866/198804

XRAM Acc No: C88-010491

XRPX Acc No: N88-017995

Mfr. of zirconia dies for soft metal wire drawing - involves moulding and sintering of yttrium oxide and zirconium dioxide particles

Patent Assignee: NIPPON KAGAKU TOGYO (NIKA-N); NIPPON TUNGSTEN KK (NIUB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 62235257	A	19871015	JP 86204776	A	19860410		198804 B
JP 89027992	B	19890531				198925	

Priority Applications (No Type Date): JP 86204776 A 19860410; JP 8117268 A 19810206

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 62235257	A		6			

Abstract (Basic): JP 62235257 A

The process involves: prepn. of powder mixt. contg. 3.6-8.0 wt% Y-oxide in a dispersed state in -0.5- microns ZrO₂ particles; moulding the powder under pressure of at least 500 kg/sq.cm; sintering the moulding in air at 1200-1650 deg. to obtain relative density 95-98%; HIP of the sintered moulding under inert gas pressure of at least 500 kg/sq.cm and at 1200-1500 deg.C; and polishing the surface on which the wire material is to pass.

USE - For wire-drawing Al, Al-alloys, Cu, Cu-alloys, etc.

(S) 509205-509205

509205-509205 (3)

⑩日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 昭62-235257

⑬Int.Cl. 識別記号 庁内整理番号 ⑭公開 昭和62年(1987)10月15日

C 04 B 35/48 C-7412-4G
B 21 C 3/02 K-6778-4E

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 軟質金属の伸線用ジルコニア質ダイスの製造方法

⑯特 願 昭61-204776

⑰出 願 昭56(1981)2月6日

⑱特 願 昭56-17268の分割

⑲発 明 者	河 波	利 夫	堺市北野田153番地の1
⑲発 明 者	西 岡	憲 一	堺市東湊町4丁267番地
⑲発 明 者	萩 尾	武 彦	福岡県筑紫郡太宰府町太宰府1514の2
⑲発 明 者	宮 原	陸 人	福岡県筑紫郡那珂川町大字後野654-21
⑲出 願 人	日本化学陶業株式会社		堺市遠里小野町3丁2番24号
⑲出 願 人	日本タングステン株式会社		福岡市南区大字塩原字山王460番地
⑲代 理 人	弁理士 三枝 英二	外1名	

明 細 書

発明の名称 軟質金属の伸線用ジルコニア質ダイスの製造方法

特許請求の範囲

- ①(1) イットリウム酸化物を3.6~8.0重量%含有しかつ平均結晶粒径が0.5 μ m以下のジルコニア粉体一次粒子の凝集体を分散させ、更に必要に応じ整粒して成形用粉体とする工程、
- (2) 得られた成形用粉体を500Kg/cm²以上の圧力で加圧成形する工程、
- (3) 得られた成形体を大気中1200~1650℃で焼成して対理論密度95~98%の予備焼結体を得る工程、
- (4) 得られた予備焼結体を不活性ガス雰囲気中で500Kg/cm²以上、1200~1550℃の条件下にホットアイソスタティックプレス処理する工程、及び

(5) 該焼結体の被伸線材通過面を研磨加工する工程

を備えたことを特徴とする軟質金属の伸線用ジルコニア質ダイスの製造方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金等の軟質金属及び軟質合金(以下単に軟質金属という)用として優れた性質を有するジルコニア質伸線ダイスの製造方法に関する。

従来技術とその問題点

従来軟質金属の伸線用ダイス材料としては、工具鋼、超硬質合金、ステライト等が一般に使用されているが、これ等ダイス材料には、伸線材料との高い親和性に基く溶着現象及び低い耐摩耗性の為ダイス寿命が短かく且つ得られた伸線品の表面光沢が悪い等の欠点がある。また、ジルコニア-酸化マグネシウム系の部分安定化ジルコニア焼

結体からなる伸線ダイスも提案されている(特公 昭43-10076号)。この材料は、潤滑性に優れかつ熱応力に対して高い抵抗性を示すが、その反面機械的強度が低くかつ空孔を含んでいるため、ダイスとしての寿命は短い。最近にいたり、ダイヤモンド単結晶、ダイヤモンドコンパックス、立方晶ボロンナイトライド等のダイスも使用されつつあるが、これ等は全て高価である、ダイヤモンド単結晶は表面光沢に優れた製品を与えるが非常に高価である為単位価格当りのダイス寿命が短い場合があるほか、再研磨加工費が高い、ダイヤモンドコンパックス及び立方晶ボロンナイトライド等のダイス材料の場合は伸線品の表面光沢が超硬質合金による製品よりも劣る場合がある等の難点があり、広く採用されるには到っていない。本発明者は、上記公知のダイス材料の欠点に鑑みて種々研究を重ねた結果、特定のジルコニア原料を使用して特定の工程により得られる(i) イット

リウム酸化物を3.6~8.0重量%含有すること、(ii) 焼結体の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であること及び(iii) 及び対理論密度が98.5%以上であることの三要件を備えた特定のジルコニア質焼結体が従来の超硬質ダイス材料に比して低硬度且つ低弾性であるにもかかわらず、軟質金属の伸線材との親和性が低く、耐摩耗性にも優れている為、ダイス材としての寿命が長く、しかも表面光沢に優れた伸線製品を与えることを見出し、本発明を完成するに到つたものである。

即ち、本発明は、以下の方法を提供するものである：

- (1) イットリウム酸化物を3.6~8.0重量%含有しかつ平均結晶粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下のジルコニア粉体一次粒子の凝集体を分散させ、更に必要に応じ整粒して成形用粉体とする工程、
- (2) 得られた成形用粉体を $500\text{Kg}/\text{cm}^3$ 以上の

圧力で加圧成形する工程、

- (3) 得られた成形体を大気中 $1200\sim 1650^\circ\text{C}$ で焼成して対理論密度95~98%の予備焼結体を得る工程、

- (4) 得られた予備焼結体を不活性ガス雰囲気中で $500\text{Kg}/\text{cm}^3$ 以上、 $1200\sim 1550^\circ\text{C}$ の条件下にホットアイソスタティックプレス処理する工程、及び

- (5) 該焼結体の被伸線材通過面を研磨加工する工程

を備えたことを特徴とする軟質金属の伸線用ジルコニア質ダイスの製造方法。

100%ジルコニアからなる焼結体は、 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で結晶型の転移により大きな体積変化を生じ、破壊することはよく知られている。従つて、アルカリ土類金属、希土類等の酸化物を加えて転移を抑制した即ちいわゆる安定化又は部分安定化ジルコニアの焼結体が、通常使用されて

いるが、これ等の安定化又は部分安定化ジルコニア焼結体は、内部に密閉気孔を多く含み且つ結晶粒径が粗大である為、ダイス材料として使用することは実用上困難であつた。しかるに、イットリウム酸化物の配合量及び成形材料粉体の粒径並びに焼結条件等を最適の状態で組合せて製造する本発明方法によるジルコニア焼結体は、対理論密度が98.5%以上であつて密閉気孔が極めて少なく、結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下と微小になるので、ダイス材料として極めて優れた性質を発揮することが見出された。即ち、本発明方法によるジルコニア焼結体は、ダイス材料として鏡面加工を行なつたものには、伸線材料の溶着発生の起点となるスポットが殆んど存在しないので、ダイス寿命が長く、且つ被伸線材との親和性が低いので伸線製品の表面光沢を損うことが少ない。更に本発明方法によるダイス材の弾性率が低い為、ダイス表面が被伸線材と接触した場合にもダイス表面から結晶

粒子の離脱摩耗が生じにくく、長期にわたり鏡面状態を維持し続けることも優れた表面光沢の一つの原因と考えられる。密閉気孔の多い公知のジルコニア質焼結体の場合には、伸線材料との親和性は低いものの、ダイス材とした場合にはスポットの存在により、ここを起点として急速に溶着が進行するので、伸線製品の光沢は悪化し、ダイス寿命も短いものとなる。

本発明で使用する出発原料としてのジルコニア粉体においては、ダイス材料として必要な特性を付与する為、イットリウム酸化物 (Y_2O_3) を通常 3.6~8.0 重量%、より好ましくは 4.5~7.0 重量% 含有させる。イットリウム酸化物含有量が 3.6 重量% を下回ると、焼成過程においてジルコニア結晶の転移によるき裂が発生し、所望の焼結体が得られず、一方 8.0 重量% を上回ると、焼結体組織が粗大化して焼結体内部に密閉気孔が多くなるとともに粗大気孔を含む

6.15 g/cm³ とし、 Y_2O_3 含有量の増加に伴ってこれが直線的に低下し、 Y_2O_3 8% 含有ジルコニアでは、6.05 g/cm³ となるものとみなした。

更に、本発明で得られるジルコニア焼結体中の結晶粒径は、2 μ m 以下であることを要し、

1.5 μ m 以下であることがより好ましい。結晶粒径が大きいものは、超高純度出発原料から得られた焼結体であっても、製造工程中に混入する不純物、焼結体中に存在する微小クラック、結晶粒と粒界との性質上の大きな差等の多結晶体特有の欠陥がダイス寿命を短くする。従って、結晶粒径を 2 μ m 以下として多結晶体の欠陥の起点となる粒界層厚みを小さくすることは必須の要件である。結晶粒径が 2 μ m を超えると、粒界層厚みの増大及び粗大スポットの増加に伴う不均質性がダイスの耐摩耗性を低下させ、延いてはダイス寿命を短くさせるのみならず、伸線製品の表面光沢を劣化

様になるので、アイソスタテイツクプレス法により 3 t/cm² 以上の高圧力で成形後焼結しても伸線用ダイスとしては使用可能な程度までスポットを抑制することは出来ない。又、イットリウム酸化物含有量が 8.0 重量% を超えた場合に生成する密閉気孔を出来るだけ少なくする目的で、高温又は高温高圧下に焼結を行なうと、焼結体中の結晶粒径が大きくなり、ダイス材としてはやはり使用し得なくなる。上記のスポットは、ジルコニア質焼結体の密度と密接な関係があり、実用上他のダイス材と経済性その他の点で競合し得る為には、その対理論密度は通常 98.5% 以上とする必要があり、より好ましくは 99.5% 以上である。イットリウム酸化物を含有するジルコニア焼結体の理論密度は、イットリウム酸化物の含有量のみでなく、焼結体の結晶構造によっても異なり、正確に測定することは困難である。従って、 Y_2O_3 3.6% 含有ジルコニアの理論密度を

させることになる。

本発明方法は、より具体的には、通常次の様にして実施される。出発原料たるイットリウム酸化物を 3.6~8.0 重量% 含有するジルコニア粉体は、その一次粒子の平均粒径が 0.5 μ m 以下であることが必須であり、0.3 μ m 以下であることがより好ましい。又、粉体中では、イットリウム酸化物がジルコニアに均質に分散又は固溶されていることが好ましいので、ジルコニア粉末とイットリウム酸化物粉末を直接混合する方法よりは、以下の方法で製造することが好ましい。

(i) ジルコニウム化合物及びイットリウム化合物をそれぞれ含む溶液を液相の状態では混合させた後、400~1200℃ 程度で焙焼する。

(ii) ジルコニウム化合物を含む溶液とイットリア、又はジルコニアとイットリウム化合物溶液とを混合した後、上記と同様にして焙焼する。以上の方法で得られた粉体の一次粒子が強固に

凝集している場合には、湿式粉碎により分散させた後、乾燥させて成形用粉体とする。加圧成形により得られる成形体の強度をより一層向上させる為、或いは成形体の密度をより均質なものとする為には、該粉体をポリビニルアルコール、ステアリン酸、ワックスエマルジョン等の成形助剤を使用して平均粒径 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度に整粒し、成形用粉体としても良い。次いで得られた粉体又は整粒体を 0.5 ton/cm^2 以上、経済的な観点から好ましくは $1 \sim 3 \text{ ton/cm}^2$ の圧力下に所定形状に成形した後、ダイスニブの形状に加工する。本発明においては、対理論密度 98.5% 以上のダイスを得る為、大気中での焼成に引続きホットアイソスタティックプレス（HIP）処理を行なう。即ち、加圧成形品を大気中で $1200 \sim 1650^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1250 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成して対理論密度 $95\% \sim 98\%$ 程度の予備焼結体を得、次いでアルゴン、窒素ガス

等の不活性ガス雰囲気中で 500 kg/cm^2 以上の圧力下に $1200 \sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で、より好ましくは 500 kg/cm^2 以上の圧力下に $1250 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度で、HIP 処理する。HIP 処理の温度が 1200°C 未満或いは圧力が 500 kg/cm^2 未満の場合には、焼結体の対理論密度が 98.5% に達しない場合がある。一方、処理温度が 1550°C を上回ると、圧力が 500 kg/cm^2 以下であつても結晶粒径が $2 \mu\text{m}$ 以上となる場合があり、ダイス寿命を短くする傾向が大となり、本発明の目的が達成されなくなる。この HIP 処理によって、焼結体は、対理論密度 98.5% 以上、通常 99.5% 以上まで高密度化（緻密化）されるだけではなく、そのスポット、微細な欠陥などが減少するので、ダイスとしての使用時に金属の溶着が発生しにくくなり、表面光沢に優れた製品を与える。更に、常圧焼結品よりも大巾に強度が向上し、かつ結晶粒子間の結合力が高まる結果、伸

線時にかかる高い応力に対する耐久性も改善される。更にまた、不活性ガス雰囲気中での HIP 処理によつて ZrO_2 に酸素欠陥格子が生ずる結果、ジルコニア本来の応力誘起変態効果に加えて、金属に対する親和性が抑制されてダイス性能をより一層向上させるものと推考される。

発明の効果

本発明方法により得られるダイスは、その種々の優れた物性の故に寿命が著しく長く、かつ表面光沢に優れた伸線製品を与える。

実施例

以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

実施例 1

純度 99.9 重量% のオキシ塩化ジルコニウムと純度 99.9 重量% の塩化イットリウムとを含む水溶液を攪拌下に加熱加水分解する。2種の化合物の割合は、 ZrO_2 及び Y_2O_3 として第1

表に示す割合に調整する。加水分解溶液に n -オクチルアルコールを加え、蒸留により脱水乾燥して、ジルコニウム含有化合物の微粒子を得た後、これを 850°C で焙焼し、 Y_2O_3 を分散固溶した単斜晶及び等軸晶からなり且つ結晶粒子径 $100 \sim 300 \text{ \AA}$ の酸化ジルコニウム一次粒子からなる粉体を得る。得られた粉体をエチルアルコールを使用してボールミル中で 48 時間湿式粉碎して分散させ、乾燥させて整粒し、平均 $100 \mu\text{m}$ の成形用粉体を得る。

(I) 得られた成形用粉体を第1表に示す圧力下に CIP（コールドアイソスタティックプレス）法により円筒形に成形し、これをダイスニブの形状に加工した後、大気中で第1表に示す常圧焼成条件で焼結することにより、第1表に示すダイス素材の予備焼結体を得る。ただし、試料 (i) は、予備焼結体にクラックが入っていたので、下記 (II) 以降の工程は行なわ

なかつた。上記(Ⅰ)で得られた試料No. 6及び7以外の予備焼結体をヒーターを内装する高圧容器に装入してアルゴンガス雰囲気中で第2表に示すHIP条件下に1時間保持する。得られた焼結体の特性を第2表に示す。尚、試料番号No. 15 (H14)のみは三次粒子の平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ の粉体を原料として使用した。

第2表から明らかな如く、試料番号H2、H9、H11、H14を除く全ての試料が対理論密度99.0%以上を示した。また、試料番号H8、H13、H14及びH15を除く試料では、平均結晶粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であつた。

第2表

試料番号	第1表試料番号	HIP温度(°C)	HIP圧力(kg/cm ²)	対理論密度(%)	平均結晶粒径(μm)
1	2	1450	500	99.0	0.4
2	3	"	"	96.0	0.6
3	4	"	"	99.5	1.0
4	5	1420	1000	99.7	0.8
5	6	1450	1000	99.0	1.0
6	7	1300	1800	99.0	1.2
7	8	1400	1000	99.5	2.8
8	9	1600	1000	99.3	0.7
9	10	1300	450	98.2	1.4
10	11	1500	1000	99.5	1.3
11	12	1300	1000	97.5	1.8
12	13	1190	500	99.0	3.0
13	14	1550	1500	99.2	5.0
14	15	1650	"	95.2	5.0
15	16	"	"	99.0	5.0

試料番号	組成(重量%) Y ₂ O ₃	組成(重量%) ZrO ₂	成形圧(ton/cm ²)	焼成温度(°C)	焼成時間(h)	対理論密度(%)	平均結晶粒径(μm)
1	3.5	96.5	2	1500	2	95.8	0.4
2	4.1	95.9	3	1350	2	94.5	0.6
3	4.8	95.2	4	1350	2	96.5	1.0
4	"	"	0.2	1380	2	96.0	0.8
5	"	"	2.2	1420	1	94.8	1.0
6	"	"	2.5	1700	1	92.0	2.8
7	"	"	2.5	1190	5	95.3	0.7
8	5.4	94.6	2.5	1220	2	97.5	1.4
9	"	"	1.5	1450	0.5	97.5	1.3
10	"	"	2.5	1380	2	96.5	1.8
11	7.1	92.9	2.5	1500	2	97.8	3.0
12	7.95	92.05	2.5	1550	2	98.0	5.0
13	"	"	2.5	1600	2	95.0	5.0
14	"	"	2.5	1720	3	97.0	5.0
15	9.0	91.0	2	1580	3	97.0	5.0

比較例 1

特公昭43-10076号公報の実施例1に準じて、純度99.5重量%、平均粒度 $3\mu\text{m}$ の酸化ジルコニウム粉末97重量部と純度99.0重量%、平均粒度 $5\mu\text{m}$ の溶融酸化マグネシウム粉末3重量部とを湿式で混合した後、乾燥及び加熱して得られた粒状塊をさらに湿式で粉砕して平均粒度 $3\mu\text{m}$ とし、成形助剤を加えてスプレードライヤーで平均粒度 $150\mu\text{m}$ に整粒した。

得られた粉体を使用して成形圧力 2ton/cm^2 でCIP法により円筒形に成形し、さらにダイスニブの形状に加工した後、 1780°C で2時間焼成し、ダイス素材とした。

得られたダイス素材の特性は、かさ密度 5.58g/cm^3 、平均結晶粒径 $80\mu\text{m}$ であつた。

実験例 1

上記(Ⅱ)及び比較例1で得られたダイス素材の内外面をダイヤモンド砥石により所定の寸法に

研削し、S45C材からなるダイスケースに焼入れをした後、更に内面をダイヤモンドパウダーにより鏡面仕上げして、伸線用ダイスとする。得られた伸線用ダイスをアルミニウム、銅、真ちゆう及び銅合金の伸線に使用した結果は、以下の通りであつた。

I. アルミニウム

a) 試料(H6)を使用するダイス径6.3mmφの伸線ダイスにおいては、2トン(約2.3km)の伸線後にも伸線の光沢及び仕上がり精度は超硬合金ダイスによる製品以上に優れており、さらに長い寿命が予想される。一方、試料(H9)を使用するダイスにおいては、2トンの伸線により溶着が生じ、伸線の光沢も悪化したので、それ以降の使用は不能となつた。又、試料(H14)及び比較例1によるダイスは、使用後間もなく溶着が発生し、特に後者では溶着部分に大きなクラックが入り、ダイスとして

あつた。一方、試料(H13)による同一径のダイスにおいては、1000本の伸線後には、ダイス内面の被伸線材が最も高い応力で接触する部分の鏡面がやや粗となつてきており、それ以降の使用により溶着の発生が予想される状態となつていた。さらに、比較例1によるダイスにおいては、最初の10本までは、試料(H12)の場合と同様の表面光沢を有していたが、その後次第に光沢が悪化し始め、70本目に溶着を生じ、伸線表面に無数の線状のキズを生じた。

また、最初の50本の伸線における直径を測定したところ、試料(H12)及び(H13)によるダイスの場合には全く変化は認められなかったが、比較例1によるダイスの場合には、50本目の直径は3μmも大きくなつていた。

IV. Cu-P-Fe系銅合金

a) 試料(H4)を使用するダイス径2.3mmφの伸線ダイスにより熱間押出しを行なつたところ、

全く不適当なことが判明した。また、b) ダイス径4.5mmφの伸線ダイスとして使用する場合、夫々試料(H7)は1.7トン、試料(H3)は1.2トンの伸線後にも溶着は生ぜず、伸線の表面光沢及び仕上がり精度は良好であり、超硬合金ダイスよりも寿命が長く、且つ良好な製品が得られた。

II. 銅

a) 試料(H4)によるダイス径2.6mmφの伸線ダイスでの伸線量は、25トンにも及んだ。これに対し、超硬工具材種G1によるダイスの寿命は、約20トンであり、且つ伸線製品の表面光沢も本発明品に比して、著しく劣つていた。

III. 真ちゆう

試料(H12)によるダイス径5.6mmφの伸線ダイスを使用する場合、1000本(1本の長さ約10m)の伸線後にもダイス内面は使用前と殆んど変化なく、且つ伸線の表面光沢も良好で

40回の押出し作業に耐えた。

これに対し、ステライトダイスでは1~2回、超硬工具材種G1によるダイスでは20回が使用限度であるから、本発明ダイスの優れた耐久性が明らかである。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二